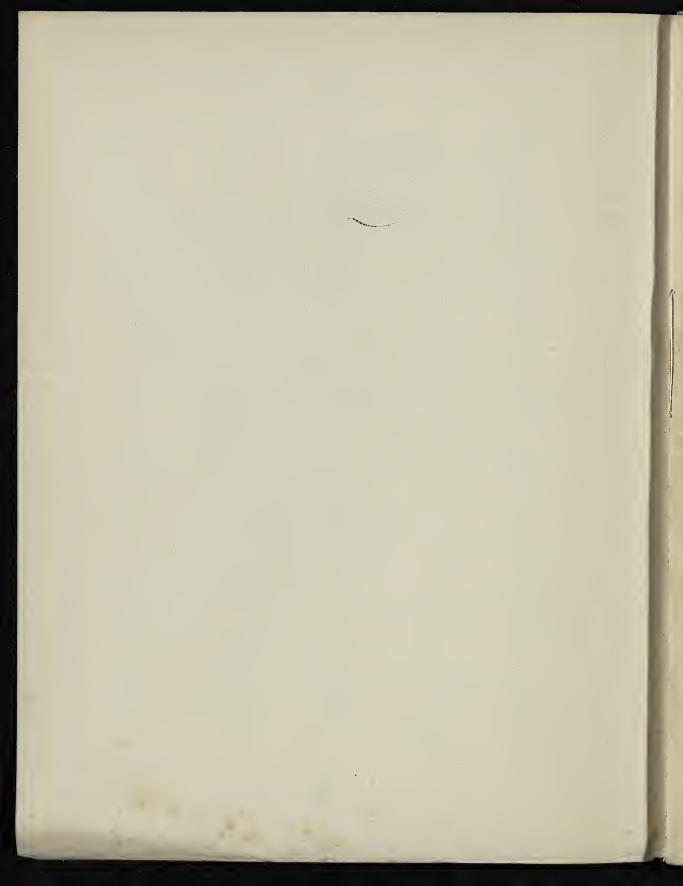
Mémoire déposé pour le Prix Flon - 1911

Sur quelques nouvelles réactions du sulfate de méthylène

Daniel Darrigade
pharmacien de 1ère classe



Sur quelques nouvelles réactions du Sulfate de méthylène

Le Sulfate de méthylène, SO^4CH^2, est un produit neutre, cristallisé obtenu en 1899 par M. Délépine par l'union de molécules égales d'anhydride sulfurique et d'aldéhyde formique.

Son analogie avec le Sulfate de méthyle, $SO^4(CH^3)^2$ qui est un excellent agent de méthylation, m'a conduit à penser qu'il serait probablement un réactif capable de souder par l'intermédiaire d'un groupement méthylénique des résidus, soit par l'oxygène, soit par le carbone. -

L'expérience a prouvé que le Sulfate de méthylène réagissant sur les dérivés sodés des phénols et des éthers-oxydes des diphénols conduit facilement aux

formals correspondants :

Le phénol sodé donne le formal diphénylique :

$$2\ C^6H^5.ONa + SO^4CH^2 = SO^4Na^2 + CH^2\Big\langle{}^{O.C^6H^5}_{O-C^6H^5}$$

Avec le gaïacol sodé on obtient :

$$2\ C^6H^4\Big\langle{}^{ONa}_{O.CH^3} + SO^4CH^2 = CH^2\Big\langle{}^{O-C^6H^4.OCH^3}_{O-C^6H^4.OCH^3} + SO^4Na^2$$

Les dérivés sodés des éthers des acides phénols ont également fourni avec le sulfate de méthylène des acétals du type suivant :

$$2.\ C^6H^4\Big\langle{}^{O-Na}_{CO^2.CH^3} + SO^4CH^2 = CH^2\Big\langle{}^{O-C^6H^4.CO^2.CH^3}_{O-C^6H^4.CO^2.CH^3} + SO^4Na^2$$

Ces acétals n'étaient pas connus.

Les essais de méthylénation tentés sur les dérivés sodés au carbone n'ont abouti qu'avec les malonates de méthyle et d'éthyle.

Avec le malonate de méthyle sodé on obtient du propanetétracarbonate de méthyle et du sulfate de soude :

$$2\ CHNa \Big\langle {CO^2\text{-}CH^3 \atop CO^2\text{-}CH^3} + SO^4CH^2 = CH^2 \Big\langle {CH \Big\langle {CO^2\text{-}CH^3 \atop CO^2\text{-}CH^3} \atop CH \Big\langle {CO^2\text{-}CH^3 \atop CO^2\text{-}CH^3}} + SO^4Na^2$$

Avec l'éther acétylacétique sodé on aurait dû obtenir le produit suivant :

$$2\ CH^3\text{-}CO\text{-}CHNa\text{-}CO^2\text{-}C^2H^5 + SO^4CH^2 =$$

$$= CH^2 \Big\langle {CH \Big\langle {CO\text{-}CH^3 \atop CO^2\text{-}C^2H^5} \atop CH \Big\langle {CO\text{-}CH^3 \atop CO^2\text{-}C^2H^5}}$$

En fait quand on rectifie dans le vide le produit obtenu il se décompose et ne ~~passe~~ distille pas à point fixe.

De ce qui précède, il résulte qu'au cours de ce travail, nous avons tour à tour étudié :

1°. L'action du Sulfate de méthylène sur les dérivés sodés à l'oxygène.

Dans ce groupe de corps, nous avons tour à tour à ~~tour~~ traité :

1°. les phénols sodés.

2°. les éthers oxydes des diphénols

3° Les éthers des acides phénols

Les essais tentés avec les dérivés disodés des diphénols n'ont pas abouti.

II° Action de SO^4CH^2 sur les dérivés sodés au Carbone.

1° Action sur le malonate de CH^3 sodé

2° id ——— id ——— C^2H^5

L'éther acétylacetique n'a pas fourni le produit prévu. –

– Chapitre I. –

Action du SO^4CH^2 sur les dérivés sodés à l'oxygène. –

Préparation du Sulfate de méthylène. – Le Sulfate de méthylène, SO^4CH^2 s'obtient par combinaison de molécules égales d'anhydride sulfurique et d'aldéhyde formique.

On prend :

Acide sulfurique fumant à 50 % de SO^3 1 Kilog.
Trioxyméthylène séché d. le vide sulfurique 187 gr

On projette par petites portions et en agitant le trioxyméthylène bien sec dans l'acide sulfurique fumant. Les premières portions se dissolvent totalement ; les suivantes se transforment en une poudre blanche cristalline. La réaction s'effectue avec un grand dégagement de chaleur ; si l'échauffement de la masse est trop énergique et si la température dépasse 70° ; il convient de plonger le vase dans l'eau froide ; dans le cas contraire la décomposition du sulfate de méthylène se produit instantanément.

Après addition de la totalité du trioxyméthylène, on abandonne la masse pendant 12 heures : on se débarrasse de l'excès d'acide

sulfurique par un essorage à la trompe sur du coton de verre. Le produit essoré est jeté par petites portions dans de l'eau qui le débarrasse des dernières traces de SO^4H^2. Il convient d'opérer prudemment afin d'éviter tout dégagement de chaleur qui aboutirait à la destruction partielle du produit. On se débarrasse de l'excès d'acide par des lavages répétés ; finalement on lave à l'alcool et à l'éther et on sèche le produit dans le vide sulfurique.

On obtient ainsi 39 gr de sulfate de méthylène c.a.d. un rendement d'environ 57 % du rendement théorique par rapport au trioxyméthylène employé.

Propriétés. - Le sulfate de méthylène est une poudre blanche, cristalline, inodore, à peu près insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il se dissout

par contre très facilement dans l'acétone qui l'abandonne en gros cristaux par refroidissement.

Sa décomposition rapide à l'air humide se manifeste par un fort dégagement d'aldéhyde formique; l'eau et les alcalis le décomposent rapidement vers 70°—

Les réactions du sulfate de méthylène ont été peu étudiées : en chauffant à 70° 6 parties d'un alcool pur et une partie de SO^4CH^2, M. Delépine a obtenu le formal correspondant, l'éther sulfurique de l'alcool facilement isolable à l'état de sel de baryum et de l'acide sulfurique.

$$2\,R.OH + SO^4CH^2 = CH^2\left\langle\begin{matrix} O-R \\ O.R \end{matrix}\right. + SO^4H^2$$

$$3\,R.OH + SO^4CH^2 = CH^2\left\langle\begin{matrix} O-R \\ O-R \end{matrix}\right. + SO^4\left\langle\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right. + H^2O$$

Avec le phénol ordinaire, il a obtenu un acide sulfonique.—

(B.ⁱⁿ S. Ch. 21 – 1899.– 1055)

Ces essais démontrent donc que le Sulfate de methylène peut donner par son groupement acide des éthers sulfuriques et par son groupement méthylénique des formals. - Il était intéressant de voir comment il se comporterait à l'égard des dérivés sodés : tel est le but de ce travail qui comprendra :

1° L'Etude de l'action du SO^4CH^2 sur les dérivés sodés à l'oxygène.

2° L'étude de l'action du SO^4CH^2 sur les dérivés sodés au Carbone. -

- Chapitre I. -

Action de SO^4CH^2 sur les dérivés sodés à l'Oxygène

L'action du Sulfate de methylène sur les dérivés sodés à l'oxygène a tour à tour été étudiée :

1° sur les phénols sodés

2° sur les éthers oxydes des diphénols.
3° sur les éthers des acides-phénols.

1° Action du SO^4CH^2 sur les phénols sodés. – ~~Les formals aromatiques~~ Il n'existe pour les formals aromatiques qu'un seul procédé de préparation : il consiste à faire réagir l'iodure de méthylène en tube scellé sur le phénol en présence d'un alcali : ainsi le β dinaphtylformal, $CH^2 \begin{cases} O-C^{10}H^7 \\ O-C^{10}H^7 \end{cases}$ s'obtient en chauffant à 100°, en vase clos, un mélange d'iodure de méthylène, d'alcool méthylique et de β naphtol dissous dans la soude caustique (O. Kœlle. D. chem. G. 13-1953)
Il est intéressant de remarquer que l'aldéhyde formique réagissant sur les phénols ne ~~conduit~~ fournit pas de formal : ~~et réagit d'après~~ le groupement méthylénique se

fixé en effet sur le noyau :

$$2\ C^6H^5OH + H\cdot CHO = CH^2 \begin{array}{l} C^6H^4_OH \\ C^6H^4\cdot OH \end{array} + H^2O.$$

Le sulfate de méthylène se comporte comme l'iodure et fournit les formals. La réaction a été successivement étudiée avec le phénol ordinaire, les crésols, les naphtols et le thymol.

Préparation du formal diphénylique

Le SO^4CH^2 réagissant sur le phénol sodé donne le formal diphénylique :

$$2\ C^6H^5.ONa + SO^4CH^2 = CH^2 \begin{array}{l} O-C^6H^5 \\ O-C^6H^5 \end{array} + SO^4Na^2$$

Afin d'établir les conditions les plus avantageuses pour la préparation de ce formal, l'opération a été successivement faite en milieu alcoolique et milieu benzénique.—

1°: Réaction en milieu alcoolique. - Dans un ballon supportant un réfrigérant à reflux on introduit :

Sodium 5gr75

Alcool absolu 60gr

A l'éthylate de sodium formé on ajoute :

Phénol sec, redistillé 23gr,50

On abandonne pendant 1 heure et on ajoute peu à peu :

Sulfate de méthylène 13gr75

La réaction est énergique. On chauffe pendant 3 heures et on traite le produit de la réaction par de l'eau qui dissout le sulfate de soude. - On épuise la solution à l'éther : la solution éthérée est traitée par de la soude étendue qui s'empare du phénol qui n'a pas réagi. On agite fortement, on ~~lave~~ décante et on lave la solution éthérée jusqu'à non alcalinité des eaux de lavage

On sèche sur le Sulfate de soude anhydre, on évapore l'éther au B.M. et on rectifie le résidu dans le vide : on obtient 13 gr d'une huile incolore bouillant à 165-167° s/s 17° — Le rendement atteint donc 51% du rendement théorique. —

Réaction en milieu benzénique. — On prend :

Sodium en fils	5gr75
Benzène sec	150gr
Phénol sec	23gr50

On chauffe au B.M. jusqu'à dissolution complète du sodium c.a.d. pendant 10 heures environ : le phénol sodé se précipite sous forme d'un corps blanc insoluble.

Par petites quantités on ajoute :

Sulfate de méthylène 13gr71

On chauffe pendant 3 heures : on traite par l'eau qui dissout le SO^4Na^2 et on épuise la solution par l'éther.

La solution éthéro-benzénique contient le formal diphénylique et le phénol qui n'a pas réagi : on la sèche et on évapore l'éther et le benzène au B.M. Le résidu est traité par la soude étendue et épuisé à nouveau à l'éther. On sèche, on évapore l'éther au B.M. et on rectifie le résidu dans le vide.—

On n'obtient que 4 gr de formal diphénylique : il est donc avantageux d'opérer en milieu alcoolique.—

Analyse.—

	Théorie	Trouvé :
$S = 0.401$	$C = 78\%$	$C = 77.93\%$
$H^2O = 0.2236$	$H = 6\%$	$H = 6.19\%$
$CO^2 = 0.1459$	$O = 16\%$	$O = 15.87\%$

Préparation des formals des Crésols. —

Le Sulfate de méthylène réagissant sur les 3 crésols sodés a fourni les 3 formals correspondants. —

1° Préparation du formal de l'o. crésol. — $CH^2 \begin{cases} O - C^6H^4 - CH^3 \\ O - C^6H^4 - CH^3 \end{cases}$

Le sulfate de méthylène donne avec l'ortho-crésol sodé le formal de l'o. crésol correspondant :

$$2\ ONa - C^6H^4 - CH^3 + SO^4CH^2 = CH^2 \begin{cases} O - C^6H^4 - CH^3 \\ O - C^6H^4 - CH^3 \end{cases} + SO^4Na^2$$

On prend :

Sodium 11 gr/

Alcool absolu 11/

A l'éthylate de sodium formé, on ajoute :

Ortho-Crésol rectifié 188-190° 54 gr

On laisse en contact pendant 1 heure et on ajoute par petites quantités :

Sulfate de méthylène 27 gr/

La réaction est énergique : la masse s'échauffe et le SO^4Na^2 se précipite. — On chauffe pendant 3 heures. On traite par l'eau pour dissoudre le

sulfate de soude et on épuise la solution par l'éther. Les solutions éthérées sont lavées et sechées : on évapore l'éther et le résidu constitué par un mélange de formal et d'o. crésol n'ayant pas réagi est traité par la soude étendue qui s'empare du phénol. On épuise à l'éther, on lave la solution éthérée, on la sèche et on évapore l'éther : le résidu rectifié dans le vide donne 8 gr de formal distillant à 202 - 205° : s/s 25=26^{mm}.

Des eaux alcalines on retire facilement l'o. crésol qui n'a pas réagi : on ajoute un excès d'acide chlorhydrique et on épuise à l'éther. Après distillation de l'éther on obtient 28 gr d'o. crésol bouillant à 188 - 190.

Quant à l'acétal on l'obtient facilement à l'état de pureté en le faisant cristalliser dans son poids d'alcool absolu. On l'essore et

on le sèche dans le vide sulfurique.
Il fond alors en tube capillaire à 37-38°.
Oertnolff qui l'a préparé par l'action du Chlorure de méthylène sur l'o. crésol sodé accuse comme point de fusion 32°5

Analyse.

	Calculé	Trouvé
S = 0.1976	C = 78.94	C = 79.34 %
H^2O = 0.127	H = 7.01	H = 7.14 %
Co^2 = 0.5749		

Préparation du formal du méta-crésol. — Le Sulfate de méthylène réagissant sur le méta-crésol sodé donne le formal correspondant :

$$2\ C^6H^4 \begin{cases} ONa_{(1)} \\ CH^3_{(3)} \end{cases} + SO^4CH^2 = CH^2 \begin{cases} O - C^6H^4 - CH^3 \\ O - C^6H^4 - CH^3 \end{cases} + SO^4Na^2$$

L'opération faite en milieu benzénique a confirmé les résultats obtenus avec le

le phénol ordinaire : les rendements en ~~acet~~ formal sont peu satisfaisants et la plus grande partie du crésol n'est point transformée. Il est donc avantageux pour la préparation des formals des phénols d'opérer en milieu alcoolique.

Réaction en milieu alcoolique. — On prend :

Sodium 11 gr. 5

Alcool absolu 11 gr

A l'éthylate de sodium formé on ajoute :

Méta-crésol rectifié 54 gr

On abandonne 1 heure et on ajoute par petites portions :

Sulfate de méthylène 27.5

La masse s'échauffe et la précipitation du sulfate de soude se produit. — On chauffe pendant 3 heures et on traite le produit de la réaction par la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre le SO^4Na^2. On épuise à

l'éther. On lave cette solution éthérée, on la sèche et on évapore l'éther. — Le résidu est constitué par un mélange de formal et de m. crésol qui n'a pas réagi : on s'en débarrasse par un traitement à la soude étendue : on épuise à l'éther, on évapore l'éther au bain-marie et on rectifie le résidu dans le vide : on recueille 16 grs de formal du méta-crésol bouillant à 194-197° ⁄p 20^{mm} : il se prend en masse par refroidissement. —

On l'obtient facilement cristallisé par dissolution à chaud dans deux fois son poids d'alcool absolu. — Les cristaux qui se déposent par refroidissement fondent à 54-55° au tube capillaire.

Arhnold (An. de Liebig 202-242) qui a préparé ce formal par l'action du chlorure de méthylène sur le méta-crésol sodé indique comme point de fusion 45°. —

Des eaux alcalines, on retire facilement par un traitement à l'acide chlorhydrique et un épuisement à l'éther, 20 gr de méta-crésol bouillant à 198 – 200.

- Analyse. -

	Calculé	Trouvé
S = 0.391		
H^2O = 0.2628	C = 78.94 %	C = 79.25
Co^2 = 1.136	H = 7.01 %	H = 7.31

Préparation du formal du para-crésol. -

Le Sulfate de méthylène réagissant sur le para-crésol sodé donne le formal correspondant :

$$2\ ONa - C^6H^4_- CH^3_4 + So^4CH^2 = CH^2 \begin{cases} O, - C^6H^4_- CH^3_4 \\ O, - C^6H^4_- CH^3_4 \end{cases}$$

Mode opératoire. - On prend :

Sodium 11 gr 5

Alcool absolu 115

A l'éthylate de sodium on ajoute :

Para-Crésol (199°-200°) 54 gr

On abandonne 1 heure et on ajoute par petites quantités le sulfate de méthylène au para-crésol sodé :

Sulfate de méthylène 27 %

On opère comme précédemment et on recueille 11 gr de formal du para-crésol distillant à 201-203 s/p 24 m/m. Par dissolution dans son poids d'alcool absolu à chaud, on obtient par refroidissement des cristaux fondant à 41-42° en tube capillaire. — O

Arhnold indique comme point de fusion 40°.2.

Analyse. —

	Théorie	Trouvé :
S = 54.58		
H^2O = 0.3534	C = 78.94 %	C = 79.17 %
CO^2 = 1.5845	H = 7,01 %	H = 7.19 %

Préparation du formal du thymol. — Le sulfate de méthylène réagissant sur le thymol sodé fournit le formal du thymol :

$$2\ ONa - C^6H^3 \begin{cases} CH^3_1 \\ C^3H^7_3 \end{cases} + SO^4CH^2 = CH^2 \begin{cases} O - C^6H^3 \begin{cases} CH^3_1 \\ C^3H^7_4 \end{cases} \\ O - C^6H^3 \begin{cases} CH^3_1 \\ C^3H^7_4 \end{cases} \end{cases}$$

Mode opératoire — On prend :

Sodium 7gr66

Alcool absolu 76 gr

A l'éthylate de Sodium on ajoute : ~~par fraction~~ : Thymol 50 gr

Après une heure de contact on ajoute au thymol sodé, par petites quantités :

SO^4CH^2 18gr33

On chauffe au B.M. pendant 3 heures. — On traite le produit de la réaction par l'eau qui dissout le SO^4Na^2 et on épuise à l'éther. On dessèche sur le SO^4Na^2 et on évapore l'éther au bain-marie. Le résidu constitué par

un mélange de formal et de thymol qui n'a pas réagi est débarrassé de ce dernier par un traitement à la soude étendue : on agite vigoureusement et on épuise à l'éther. On lave la solution éthérée, on la dessèche et on évapore l'éther. Par rectification dans le vide le résidu donne 7 gr de formal du thymol bouillant à 210 - 212 s/s 24 m/m : ce produit ne tarde pas à cristalliser.

On l'obtient à l'état de pureté en le dissolvant dans 2 fois son poids d'alcool absolu à chaud : par refroidissement il se dépose des cristaux fondant à 59° en tube capillaire.

Arhnold qui l'a préparé par l'action de CH^2Cl^2 sur le thymol sodé (An. de Liebig 203 - 240) indique 36° comme point de fusion.

Des eaux alcalines il est facile par traitement à l'HCl et épuisement

à l'ether, d'extraire le thymol qui n'a pas réagi : on en retire 2½ gr bouillant à 119 - 121 s/ 16 m.m

Analyse :

	Calculé	Trouvé :
S = 0.3206	C = 80.76 %.	C = 80.98 %
H^2O = 0.2693	H = 8,97	H = 9.33 %.
Co^2 = 0.9520		

Préparation des formals des naphtols.

Les naphtols α et β sodés traités par le sulfate de methylène donnent les formals correspondants :

$$2\ C^{10}H^7ONa + So^4CH^2 = So^4Na^2 + CH^2\begin{cases} O-C^{10}H_7 \\ O-C^{10}H_7 \end{cases}$$

De ces deux formals, seul le formal du naphtol β était connu : il a été préparé par Koelle par l'action en tube scellé de ~~CH~~ CH^2I^2 sur le naphtol β ~~sodé~~ en présence de soude caustique et d'alcool méthylique. _

1° Préparation du formal du naphtol β.

On prend :

Sodium 11 gr 5

Alcool absolu 115 gr

A l'éthylate de sodium on ajoute :

Naphtol β 72 gr

Après une heure de contact on ajoute au naphtol sodé : ~~aux~~ ~~la~~

Sulfate de méthylène 27 gr. 5

La réaction est assez énergique. On maintient au B. M. pendant 3 heures ; le produit de la réaction est additionné de soude étendue qui s'empare du naphtol β qui n'a pas réagi ; on épuise le tout à l'éther. La solution éthérée est lavée et séchée. On évapore l'éther au B. M. : le résidu constitué par du formal du naphtol β ne tarde pas à cristalliser.

Ces cristaux assez peu solubles dans l'alcool se dissolvent beaucoup

plus facilement dans l'éther. Par évaporation à l'air libre de cette solution éthérée, on obtient des cristaux blancs, très légers, fondant à 133-134 au bloc Maquenne.-

L'opération fournit 10gr de formal. Des eaux alcalines, on retire facilement par traitement à l'ac. chlorhydrique et épuisement à l'éther, 50 gr de naphtol β qui n'a pas réagi.

— Analyse.-

	Calculé:	Trouvé:
S = 0,321	C = 84 %	C = 83,83 %
H^2O = 0.1645	H = 5.33 %	H = 5.66 %.
CO^2 = 0,9867		

2° Préparation du formal du naphtol α.-

Le formal du naphtol α qui n'avait pas encore été préparé s'obtient facilement par l'action du SO^4CH^2 sur le naphtol α sodé:

$$2\ C^{10}H^7ONa\ \alpha + SO^4CH^2 = CH^2\begin{cases} O-C^{10}H^7 \\ O-C^{10}H^7 \end{cases} + SO^4Na^2$$

On prend :

Sodium 11gr5

Alcool absolu 115gr

A l'éthylate de sodium on ajoute :

Naphtol α 72gr

Après une heure de contact on ajoute au naphtol α sodé, par petites quantités

SO^4CH^2 27gr5

La réaction est énergique et la précipitation du sulfate de soude immédiate. On chauffe au B. M. pendant 3 heures et on opère comme précédemment c. a. d. que l'on épuise par l'éther après traitement par la soude diluée.

L'évaporation de la solution éthérée fournit le formal cherché. Ce formal est beaucoup moins soluble dans l'éther que celui du naphtol β : pour l'obtenir à l'état de pureté il convient de le faire cristalliser dans l'alcool absolu : on le dissout dans 5 fois son poids d'alcool absolu

bouillant ; on décolore au noir animal et on filtre : par refroidissement il cristallise : on obtient des cristaux légèrement jaunes fondant à 104-105°

Des eaux alcalines on retire 48gr de naphtol α qui n'a pas réagi.

- Analyse. -

	Calculé	Trouvé
$S = 0.5322$	$C = 84\%$	$C = 84.25\%$
$H^2O = 0.2725$	$H = 5.33\%$	$H = 5.68\%$
$CO^2 = 1.6441$		

Action de SO^4CH^2 sur les dérivés sodés des éthers oxydes des diphénols. -

Le sulfate de méthylène réagissant sur le dérivé sodé du gaïacol donne le formal correspondant :

$$CH^2 \begin{cases} O-C^6H^4-O-CH^3 \\ O-C^6H^4-O-CH^3 \end{cases}$$

$$2\ ONa-C^6H^4-O-CH^3 + SO^4CH^2 = CH^2 \begin{cases} O-C^6H^4-O-CH^3 \\ O-C^6H^4-O-CH^3 \end{cases} + SO^4Na^2$$

Mode opératoire, On prend:

Sodium $8^{gr}60$

Alcool absolu 90 gr

A l'éthylate de sodium formé on ajoute:

Gaïacol cristallisé $46^{gr}10$

~~Après abandonne~~ Au gaïacol sodé on ajoute par petits quantités:

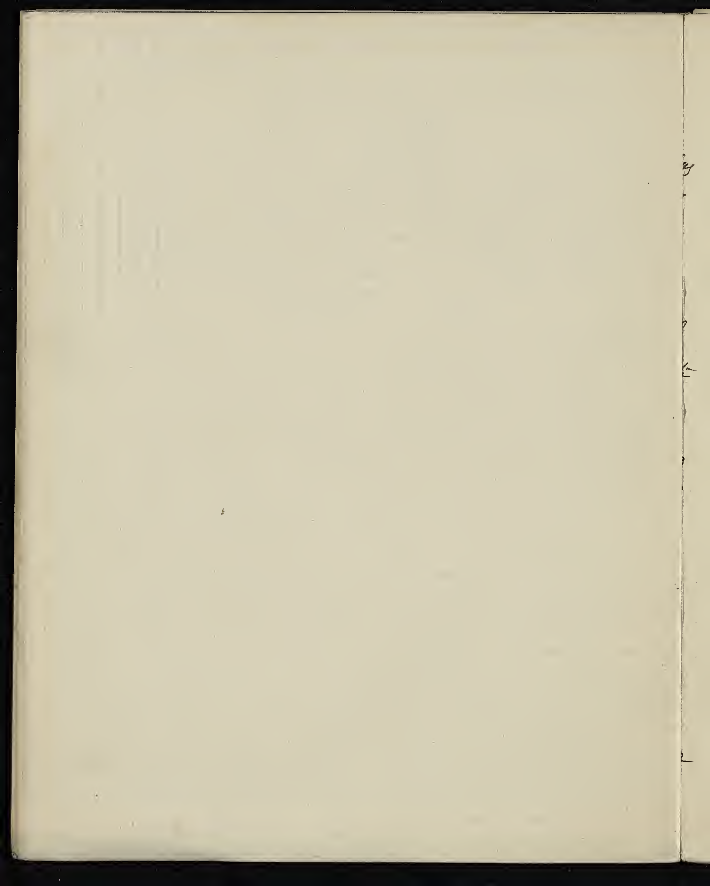
SO^4CH^2 20 gr.

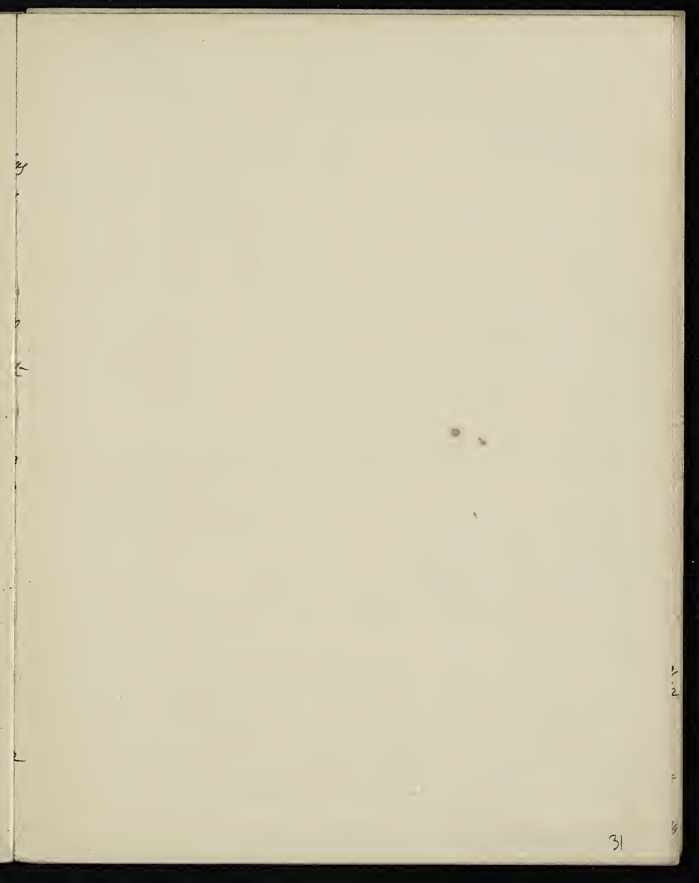
On maintient au B. M. pendant 3 heures et on traite le produit de la réaction par de l'eau qui dissout le SO^4Na^2: on épuise à l'éther. La solution éthérée est fortement agitée avec une solution étendue de soude qui s'empare du gaïacol qui n'a pas réagi. On lave la liqueur éthérée, on la sèche et on evapore l'éther au B. M. Le residu se prend rapidement en masse: on l'essore sur une assiette poreuse et on le fait recristalliser dans l'alcool absolu bouillant. On obtient 18 gr de formal du gaïacol fondant à 81°.

Des eaux alcalines on retire 22 gr de gaïacol non transformé. —

Analyse. —

	Calculé	Trouvé
S = 0.5845	C = 69.23 %	C = 69,01 %
H^2O = 0.3297	H = 6,15	H = 6.28 %
CO^2 = 1.4792		





Action du sulfate de méthylène sur les dérivés sodés des éthers des acides-phénols.-

L'étude de l'action du SO^4CH^2 sur les dérivés sodés des éthers des acides phénols est d'autant plus intéressante qu'elle permet d'obtenir les formals, qui n'avaient pas encore été préparés, des acides phénols: ainsi le formal de l'acide salicylique $CH^2 \langle \begin{smallmatrix} O-C^6H^4-CO^2H \\ O-C^6H^4-CO^2H \end{smallmatrix}$ et ses sels ont pu être isolés: la technique est des plus simples.

En chauffant le salicylate de méthyle sodé avec le SO^4CH^2 on obtient le ~~méthylène~~ formal du salicylate de méthyle:

$$2\, C^6H^4 \langle \begin{smallmatrix} ONa \\ CO^2-CH^3 \end{smallmatrix} + SO^4CH^2 = CH^2 \langle \begin{smallmatrix} O-C^6H^4-CO^2CH^3 \\ O-C^6H^4-CO^2CH^3 \end{smallmatrix} + SO^4Na^2$$

Saponifié par la potasse alcoolique à froid ce formal donne le sel correspondant:

$$CH^2 \langle \begin{smallmatrix} O-C^6H^4-CO^2CH^3 \\ O-C^6H^4-CO^2CH^3 \end{smallmatrix} + 2KOH = CH^2 \langle \begin{smallmatrix} O-C^6H^4-CO^2K \\ O-C^6H^4-CO^2K \end{smallmatrix} + 2CH^3OH$$

D'une solution aqueuse de ce sel on précipite facilement l'acide correspondant par addition d'HCl dilué. On obtient ainsi le formal de l'acide salicylique.

Les dérivés sodés du salicylate d'éthyle et du salol fournissent également les formals correspondants avec le sulfate de méthylène : par saponification ces formals donnent ~~également~~ le formal de l'acide salicylique. –

~~~~~~

Préparation du formal du salicylate de méthyle

~~~~~~

Le sulfate de méthylène réagissant sur le dérivé sodé du salicylate de méthyle donne l'acétal correspondant :

$$2\,ONa\cdot C^6H^4\text{-}CO^2\text{-}CH^3 + SO^4CH^2 = CH^2\left\langle\begin{matrix} O\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2CH^3 \\ O\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2CH^3 \end{matrix}\right. + SO^4Na^2$$

La réaction a été étudiée tour à tour en milieu alcoolique et en milieu benzénique : contrairement à ce qui

se passe avec les phénols, les rendements obtenus en milieu alcoolique sont notablement inférieurs à ceux que l'on obtient en milieu benzénique. Il convient donc d'opérer de la façon suivante :

On prend :

Sodium en fils 11 gr
Benzène sec 200 gr
Salicylate de méthyle 76 gr

L'attaque du sodium est fort lente à froid; on l'active en chauffant au B. M. et en agitant fréquemment. Après deux heures de chauffe, la dissolution du métal alcalin est complète et le dérivé sodé du salicylate de méthyle se présente s/s l'aspect d'une masse légèrement jaune, insoluble dans le benzène.

On ajoute alors avec les précautions habituelles :

SO^4CH^2 — 27 gr

Le Sulfate de méthylène ne réagit pas à froid : dès que l'on chauffe l'attaque se produit. Il importe d'opérer prudemment et d'éviter une trop grande élévation de température qui aboutit à la destruction d'une partie du Sulfate de méthylène et à une mise en liberté d'acide sulfurique qui carbonise une partie du produit.

Pour parer à ces inconvénients, il suffit de refroidir légèrement le ballon dès que la réaction est amorcée. —

Sous l'influence du Sulfate de méthylène la masse se liquéfie et on a finalement une liqueur jaune ambrée que l'on maintient pendant deux heures au Bain-marie. —

Par refroidissement on obtient une liqueur surnageant un précipité gélatineux de Sulfate de Soude —

On traite le tout par l'eau et on épuise à l'éther. La solution

éthéro-benzénique lavé et séché est distillée au Bain-Marie.

On rectifie le résidu dans le vide et on obtient : 1° Vers 115-117° s/s 15 millimètres 21gr de salicylate de méthyle

2° De 255 à 257° s/s 15 m.m le formal distille sans décomposition : il se présente alors s/s l'aspect d'une huile épaisse, légèrement ambrée dans laquelle ne tardent pas à se former de fines aiguilles ; finalement le tout se prend en masse. On sèche ce produit sur une assiette poreuse et on obtient 35gr de formal du salicylate de méthyle.

Pour l'obtenir à l'état de pureté on le dissout à chaud dans son poids d'alcool absolu : la solution décolorée par le noir animal et placée dans un mélange de glace et de sel marin abandonne des cristaux qui fondent à 49°.—

Le formal du salicylate de méthyle

très soluble dans l'alcool et l'éther est par contre très peu soluble dans l'éther de pétrole. –

Analyse. –

	Calculé :	Trouvé :
$S = 0.5022$	$C = 64.55\%$	$C = 64.43\%$
$H^2O = 0.2451$	$H = 5.06\%$	$H = 5.41\%$
$CO^2 = 1.1956$		

Saponification du formal du Salicylate de méthyle

La saponification du formal du salicylate de méthyle permet d'obtenir le formal de l'acide salicylique :

$$CH^2 \begin{cases} O - C^6H^4 - CO^2CH^3 \\ O - C^6H^4 - CO^2CH^3 \end{cases} + 2KOH = CH^2 \begin{cases} O - C^6H^4 - CO^2K \\ O - C^6H^4 - CO^2K \end{cases}$$

Ce sel de potasse traité par un acide dilué fournit le formal salicylique :

$$CH^2 \begin{cases} O - C^6H^4 \cdot CO^2K \\ O - C^6H^4 \cdot CO^2K \end{cases} + 2HCl = CH^2 \begin{cases} O - C^6H^4 \cdot CO^2H \\ O - C^6H^4 \cdot CO^2H \end{cases}$$

La saponification s'effectue facilement en milieu alcoolique à froid : On dissout 9 grammes de potasse à l'alcool dans 50 gr d'alcool absolu ; on ajoute à cette solution alcaline une solution alcoolique de 25 grammes de formal : le sel de potasse se précipite : on l'essore, on le lave à l'alcool et on le sèche dans le vide sulfurique. —

Une solution aqueuse de ce sel traitée par un excès d'acide chlorhydrique dilué fournit instantanément un précipité floconneux, blanc, constitué par l'acide libre correspondant c.à.d. par le formal salicylique $CH^2 \langle {O-C^6H^4-CO^2H \atop O-C^6H^4-CO^2H}$ —

On le lave pour le débarrasser des dernières traces d'HCl et on le sèche dans le vide sulfurique. — Après cristallisation dans son poids d'alcool absolu à chaud, il se présente en aiguilles fines, blanches fondant en tube capillaire à 160-161°.

Le formal de l'acide salicylique ne fournit pas de coloration violette avec le perchlorure de fer. –

Analyse.

	Calculé	Trouvé
$S = 0.3841$	$C = 62.5\%$	$C = 62.61\%$
$H^2O = 0.156$	$H = 4.16\%$	$H = 4.51\%$
$CO^2 = 0.8819$		

Préparation des sels du formal de l'ac. Salicylique

Les sels du formal salicylique se préparent très facilement soit par saturation directe d'une solution alcoolique alcoolique de l'acide : sel ammoniacal, soit par double décomposition : sel de plomb.

Je ne parlerai ici que des sels de potasse et de plomb qui seuls ont été analysés.

Sel de potassium $CH^2 \begin{cases} O-C^6H^4\ CO^2K \\ O-C^6H^4\ CO^2K \end{cases}$. Ce sel de potassium peut s'obtenir par plusieurs procédés :

1°: par saponification. – On saponifie à froid par une solution alcoolique de potasse le ~~acétal~~ formal du salicylate de méthyle: mais le sel obtenu est impur.

On parvient à le purifier en le délayant dans 2 fois son poids d'alcool à 95°: on porte l'alcool à l'ébullition et on ajoute goutte à goutte la quantité d'eau nécessaire à la dissolution du sel: par refroidissement des aiguilles soyeuses très fines se déposent: mais la majeure partie du sel reste en solution: on le précipite par addition d'éther.

2°: Ce sel de potassium peut également s'obtenir par saturation d'une solution alcoolique de formal salicylique par une solution alcoolique de potasse.

Propriétés. – Cristaux blancs, solubles dans l'eau, dans l'alcool étendu, très peu solubles dans l'alcool concentré. –

Analyse. — Dosage du potassium. —

$S = 1.3995$ Calculé : 47.80 de SO^4K^2

$SO^4K^2 = 0.67$ Trouvé : 47.82 — id. —

<u>Sel de plomb</u> : $CH^2 \left\langle \begin{matrix} O-C^6H^4-CO^2 \\ O-C^6H^4-CO^2 \end{matrix} \right\rangle Pb$. — Le sel de plomb du formal salicylique s'obtient facilement par double décomposition : On dissout 5 gr de sel de potasse dans 20 cm³ d'eau distillée ; on ajoute à cette solution 20 cm³ d'une solution d'acétate neutre de plomb à 20 %. Le sel précipité est essoré, lavé et séché dans le vide sulfurique. —

Analyse. — Dosage du plomb. —

$S = 0.9994$ Calculé : 61.38 % de SO^4Pb

$SO^4Pb = 0.6155$ Trouvé : 61,68 % — id —

Préparation du formal du Salicylate d'éthyle

Le Sulfate de méthylène réagissant sur le salicylate d'éthyle sodé fournit le formal correspondant :

$$2.\ ONa-C^6H^4 \cdot CO^2C^2H^5 + SO^4CH^2 = CH^2 \begin{cases} O-C^6H^4 \cdot CO^2C^2H^5 \\ O-C^6H^4 \cdot CO^2C^2H^5 \end{cases} + SO^4Na^2$$

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux on introduit :

Sodium en fils	17gr.25
Benzène sec	200
Salicylate d'éthyle	127,50

On chauffe jusqu'à dissolution complète du sodium. Au dérivé sodé on ajoute peu à peu :

Sulfate de méthylène 41gr.25

On chauffe pendant 2 heures ; on traite le produit de la réaction par l'eau qui dissout le Sulfate de soude et on épuise à l'éther. Les solutions éthérées sont lavées et séchées : on évapore

l'éther au B.M. et on rectifie le résidu dans le vide. On recueille à la distillation:

1°. 45 grammes de salicylate d'éthyle qui n'a pas réagi et qui après une seconde rectification bout à 230-233 s/p la pression ordinaire.

2°. Vers 269-272° s/p 25 m/m on recueille une huile légèrement ambrée qui constitue le formal cherché. – Elle se prend rapidement en masse: on l'étale sur des assiettes poreuses et on la purifie par ~~cristallis~~ dissolution dans son poids d'alcool absolu bouillant.

Les aiguilles qui se déposent par refroidissement fondent à 50° en tube capillaire. –

V. – Analyse. –

	Calculé:	Trouvé:
S = 0.3483	C = 66,27 %	C = 66,01 %
H^2O = 0.1920	H = 5,81 %	H = 6.12 %
CO^2 = 0.8431		

Saponification du formal du salicylate d'éthyle. —

Le formal du salicylate d'éthyle fournit par saponification le même acide que son homologue inférieur le formal du salicylate de méthyle c.a.d. le formal de l'acide salicylique :

$$CH^2 \begin{matrix} / O-C^6H^4-CO^2C^2H^5 \\ \backslash O-C^6H^4-CO^2C^2H^5 \end{matrix} + 2KOH = CH^2 \begin{matrix} / O-C^6H^4-CO^2K \\ \backslash O-C^6H^4-CO^2K \end{matrix} + 2C^2H^5OH$$

On fait dissoudre 1 gr 12 de potasse à l'alcool dans 10 gr d'alcool à 95°; à la solution refroidie on ajoute :

Formal du salicylate d'éthyle 3 gr 44

Le sel de potasse précipité est essoré, lavé à l'alcool et à l'éther et séché dans le vide sulfurique. — Sa solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique dilué donne un précipité blanc qui après avoir été lavé et séché présente tous les caractères du formal de l'acide salicylique : il fond à 160-161° et ne donne aucune réaction colorée avec le perchlorure de fer dilué

Préparation du formal du salol.—

Le sulfate de méthylène fournit également avec le salol sodé un formal :

$$2\ ONa-C^6H^5 . CO^2-C^6H^5 + SO^4CH^2 = CH^2\begin{cases} O-C^6H^4 . CO^2-C^6H^5 \\ O-C^6H^4-CO^2C^6H^5 \end{cases} + SO^4Na^2$$

~~On prend~~ Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux on introduit ;

Sodium en fils	11 gr/o
Benzène sec	300 gr
Salol	107 gr

On chauffe au B.M. jusqu'à dissolution complète du Sodium c. a. d. pendant 4 heures environ.

On ajoute alors avec les précautions habituelles :

SO^4CH^2 — 27 gr/o

et on chauffe au B.M. pendant 2 heures

Le produit de la réaction est additionné d'eau pour dissoudre le sulfate de soude

et le tout est épuisé à l'éther. La liqueur éthéro-benzénique est lavée, et séchée ; on évapore l'éther et le benzène au B. M. et on rectifie le résidu dans le vide. ~~On~~ recueille :

1° du salol qui distille vers 175° s/p 16mm

2° De 280 à 290 s/p 16mm on recueille une huile ambrée qui se prend en masse par le refroidissement. On l'étale sur une assiette poreuse : on fait cristalliser le produit obtenu dans son poids d'alcool bouillant. On obtient finalement 10gr de produit pur, fondant à 105°. –

Par saponification, le formal du salol donne le formal salicylique dont le point de fusion est 160-161.

– Analyse. –

	Calculé	Trouvé :
S = 0,2624	C = 73.63 %	C = 73.88 %
H = 0,1167	H = 4.147 %	H = 4.93 %
CO^2 = 0,711		

Dlanigade

Chapitre II. –

Action du Sulfate de méthylène sur les dérivés sodés au carbone. –

En présence des résultats obtenus par l'action du Sulfate de méthylène sur les dérivés sodés de divers corps à fonction phénolique, il était intéressant de voir comment se comportait ce réactif en présence des dérivés sodés au carbone, tels que les éthers maloniques et acétylacétique sodés. Les seuls résultats positifs ont été obtenus au moyen des malonates d'éthyle et de méthyle. – La réaction est intéressante car elle constitue un ~~mode~~ procédé de préparation avantageux de l'acide glutarique.

Dans une première phase, le Sulfate de méthylène réagissant sur le malonate d'éthyle donne du propanetétracarbonate

d'éthyle :

$$2\ CHNa\left\langle\begin{matrix} CO^2 C^2H^5 \\ CO^2 C^2H^5 \end{matrix}\right. + SO^4CH^2 = CH^2\left\langle\begin{matrix} CH\left\langle\begin{matrix} CO^2 C^2H^5 \\ CO^2 C^2H^5 \end{matrix}\right. \\ CH^2\left\langle\begin{matrix} CO^2 C^2H^5 \\ CO^2 - C^2H^5 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. + SO^4Na^2$$

Par saponification cet éther ~~perd 2 molécules de CO²~~ ~~et~~ donne le sel de potasse de l'acide dicarboxyglutarique :

$$CH^2\left\langle\begin{matrix} CH\left\langle\begin{matrix} CO^2 C^2H^5 \\ CO^2 C^2H^5 \end{matrix}\right. \\ CH\left\langle\begin{matrix} CO^2 C^2H^5 \\ CO^2 C^2H^5 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. + 4\,KOH = CH^2\left\langle\begin{matrix} CH\left\langle\begin{matrix} CO^2K \\ CO^2K \end{matrix}\right. \\ CH\left\langle\begin{matrix} CO^2K \\ CO^2K \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. + 4\,C^2H^5OH$$

dont on retire facilement l'acide :

$$CH^2\left\langle\begin{matrix} CH\left\langle\begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix}\right. \\ CH\left\langle\begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H. \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

Chauffé au dessus de son point de fusion l'acide dicarboxyglutarique perd deux molécules de CO^2 et donne l'acide glutarique :

$$CH^2\left\langle\begin{matrix} CH\left\langle\begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix}\right. \\ CH\left\langle\begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix}\right. \end{matrix}\right. = CH^2\left\langle\begin{matrix} CH^2\text{-}CO^2H \\ CH^2\text{-}CO^2H \end{matrix}\right.$$

L'acide glutarique ainsi obtenu a été ~~a son tour~~ transformé en anhydride par ~~l'action~~ deshydratation au moyen du chlorure d'acétyle :

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}CH^2-CO^2H\\CH^2-CO^2H\end{matrix}\right. = H^2O + CH^2\left\langle\begin{matrix}CH^2-CO\\CH^2-CO\end{matrix}\right\rangle O.$$

Quant à l'anhydride on le caractérise par le point de fusion de son anilide.

$$CH^2\left\langle\begin{matrix}CH^2-CO\\CH^2-CO\end{matrix}\right\rangle O + C^6H^5NH^2 = CH^2\left\langle\begin{matrix}CH^2-CO^2H\\CH^2-CO-NH-C^6H^5\end{matrix}\right.$$

Mode opératoire. — L'essai de méthylénation du dérivé sodé du malonate d'éthyle a été effectuée comparativement en milieu alcoolique et en milieu benzénique afin d'établir le mode opératoire le plus avantageux : le milieu alcoolique semble le plus favorable à la réaction en ce qui concerne le malonate d'éthyle. —

Réaction en milieu alcoolique. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux

on introduit :

Sodium 5gr75

Alcool absolu 60 gr

A l'éthylate de Na on ajoute :

Malonate de C^2H^5 40gr

On abandonne pendant 1 heure & on ajoute peu à peu :

Sulfate de methylène 13.75

La réaction est énergique ; on maintient au B. M. pendant 3 heures ; on traite le produit de la réaction par l'eau qui dissout le sulfate de soude et on épuise à l'éther. Les solutions éthérées sont lavées et sechées ; après ~~distill~~ évaporation de l'éther au B. M. on rectifie le résidu dans le vide et on recueille :

1° 10 grammes d'un produit passant à 90° s/. 18mm : rectifié s/s la pression ordinaire il bout vers 197-198° : il est donc constitué par du malonate d'éthyle non transformé -

2° Vers 203-206 s/s 18^{mm}: on recueille 25 gr de propanetetracarbonate d'éthyle c.a.d. environ 62% du rendement théorique.

Réaction en milieu benzénique. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant on introduit :

Sodium en fils 5^{gr}75

Benzène 1/0 gr

Malonate de C^2H^5 40 gr

On chauffe jusqu'à disparition complète du Sodium c.a.d. pendant 3 heures environ. On ajoute par petites quantités :

Sulfate de méthylène 13^{gr}75

et on maintient au B.M. pendant 3 heures. On ~~dissout~~ traite le produit de la réaction par l'H^2O qui dissout le SO^4Na^2 et on épuise à l'éther. — La solution éthérée est lavée et séchée : on évapore l'éther au B.M. et on rectifie le résidu dans le vide. On recueille :

1° 9 grammes de malonate d'éthyle n'ayant pas réagi

2° 18gr de propanetétracarbonate d'éthyle bouillant à 203°-206° s/p 18mm. –
Le rendement n'~~atteint~~ est dans ce cas que de 43%. –

~~Analyse~~

Saponification du propanetétracarbonate d'éthyle

La Saponification du propanetétracarbonate d'éthyle fournit l'acide dicarboxyglutarique qui perd 2 molécules de CO^2 s/p l'action de la chaleur et donne l'acide glutarique. –

Dans un ballon supportant un réfrigérant à reflux on introduit :

Potasse à l'alcool 11gr2

Alcool absolu 22gr

A cette solution alcoolique de potasse on ajoute :

Propanetétracarbonate de C^2H^5 16gr6

On maintient le tout au B. M. pendant 2 heures et on évapore l'alcool ; on épuise le résidu à l'éther pour enlever

le propanetétracarbonate de C^2H^5 qui n'a pas réagi ; le résidu est alors acidulé par la quantité théorique d'acide chlorhydrique : qui libère l'acide ~~b' acide~~ dicarboxyglutarique :

$$CH^2 \left\langle \begin{matrix} CH \left\langle \begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix} \right. \\ CH \left\langle \begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix} \right. \end{matrix} \right.$$

On évapore à sec dans le vide et le résidu est épuisé à l'éther dans un Soxhlet. Après évaporation de l'éther on obtient 10 gr d'acide dicarboxyglutarique. —

Après recristallisation ce produit fond à 167-168° au bloc Maquenne. —

<u>Préparation de l'acide glutarique</u> La transformation de l'acide dicarboxyglutarique en acide glutarique est basée sur le fait que l'acide dicarboxyglutarique chauffé au dessus de son point de fusion perd deux molécules de CO^2 :

$$CH^2 \left\langle \begin{matrix} CH \left\langle \begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix} \right. \\ CH \left\langle \begin{matrix} CO^2H \\ CO^2H \end{matrix} \right. \end{matrix} \right. = 2\,CO^2 + CH^2 \left\langle \begin{matrix} CH^2 - CO^2H \\ CH^2 \cdot CO^2H \end{matrix} \right.$$

On maintient au bain d'huile l'acide dicarboxyglutarique à une température de 170-180°; dès que le dégagement de CO^2 est terminé on fait cristalliser le produit dans du benzène chaud : on obtient des cristaux d'acide glutarique fondant à 97-98°.

<u>Transformation de l'acide glutarique en anhydride.</u>

A chaud s/s l'influence de certains deshydratants tels que le chlorure d'acétyle, l'acide glutarique perd une molécule d'eau pour donner l'anhydride correspondant

$$CH^2\begin{cases}CH^2-CO^2H\\CH^2-CO^2H\end{cases} = H^2O + CH^2\begin{cases}CH^2-CO\\CH^2-CO\end{cases}O$$

On chauffe pendant 4h au B. M. dans un ballon supportant un réfrigérant ascendant.

Acide glutarique 13 gr
chlorure d'acétyle 20 gr

On distille l'excès de chlorure d'acétyle qui passe vers 56-57° s/s la pression ordinaire et on rectifie le résidu dans le vide : l'anhydride glutarique

distille vers 155-157 % 13^{mm}; par refroidissement il cristallise en longues aiguilles.

On peut facilement identifier ce produit grâce à la faculté qu'il possède de donner avec l'aniline une mono-anilide:

$$CH^2\begin{cases} CH^2-CO \\ CH^2-CO \end{cases}O + C^6H^5NH^2 = CH^2\begin{cases} CH^2-CO^2H \\ CH^2-CO-NH.C^6H^5 \end{cases}$$

On prend:

Anhydride glutarique 5.gr 7
Aniline 4.gr 50

On dissout l'anhydride dans 5 fois son poids de benzène sec et on ajoute l'aniline la combinaison se fait instanément avec grand dégagement de chaleur: la monoanilide glutarique est essorée et séchée dans le vide sulfurique: elle fond à 123-124 au bloc Maquenne

Analyse de la monoanilide.—

	Calculé:	Trouvé:
S = 0.3308	C = 63.76 %	C = 64.30 %
H^2 = 0.1927	H = 6.28 %	H = 6.46 %
CO^2 = 0.78		

Action du Sulfate de méthylène sur le malonate de méthyle sodé. — Le sulfate de méthylène réagissant sur le dérivé sodé du malonate de méthyle donne le propanetétracarbonate de méthyle :

$$2\ CHNa \left\langle \begin{array}{l} CO^2-CH^3 \\ CO^2-CH^3 \end{array} \right. + SO^4CH^2 = CH^2 \left\langle \begin{array}{l} CH \left\langle \begin{array}{l} CO^2-CH^3 \\ CO^2-CH^3 \end{array} \right. \\ CH \left\langle \begin{array}{l} CO^2-CH^3 \\ CO^2-CH^3 \end{array} \right. \end{array} \right. + SO^4Na^2$$

Les rendements les plus avantageux ont été obtenus en milieu benzénique.

Mode opératoire. Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux on introduit :

Sodium en fils 5gr75
Benzène sec 100
Malonate méthyle 33 gr

On chauffe jusqu'à disparition complète du Sodium c.a.d. pendant 3 heures environ et on ajoute par petites quantités

Sulfate de méthylène 13gr75

On chauffe pendant 3 heures ; on traite le produit de la réaction par l'eau qui dissout le Sulfate de soude et

on épuise à l'éther. Les solutions éthérées sont lavées et séchées. On évapore l'éther au B.M.; le résidu est constitué par un mélange de malonate de méthyle non transformé et de propanetétracarbonate de méthyle. La séparation de ces deux corps est d'autant plus facile que l'un est liquide et l'autre solide. — On rectifie le mélange dans le vide: Vers 90-95° s/s 18^{mm} on recueille 4 gr de malonate de méthyle

La température montant brusquement vers 180°, on arrête la distillation: le résidu placé dans le vide sulfurique ne tarde pas à cristalliser: on les débarrasse de l'huile qui les imprègne par essorage sur une assiette poreuse.

Le produit obtenu est purifié par cristallisation dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole. On dissout le produit dans une très petite quantité de benzène à chaud

On ajoute à la solution refroidie de l'éther de pétrole jusqu'à trouble persistant; on ajoute enfin la quantité de benzène nécessaire pour obtenir une solution limpide et on l'abandonne dans un mélange de glace et del sel marin.

On obtient de gros cristaux légèrement jaunâtres fondant à 48-49° en tube capillaire.—

L'opération a fourni 20gr de propane-tétracarbonate de méthyle; en milieu alcoolique je n'ai obtenu que 11 gr.

- Analyse. -

Calculé:		Trouvé:
~~C = [illegible]~~		~~C = [illegible] %~~
~~H = 5.[illegible]~~		~~H = 5.[illegible] %~~
$S = 0.4317$	Calculé	Trouvé:
$H^2O = 0.2266$	$C = 47.82$	$C = 48.22$ %
$CO^2 = 0.7633$	$H = 5.79$	$H = 5.83$ %.

Conclusions.

En résumé, il résulte des faits exposés ci-dessus que le Sulfate de méthylène est capable de réagir sur certains dérivés sodés organiques de la même façon que le Sulfate de méthyle, c.a.d. qu'il y a substitution au Sodium du résidu organique fixé au reste de l'acide Sulfurique

1° Sous l'influence du SO^4CH^2, les dérivés sodés des phénols donnent naissance d'une façon très régulière et très avantageuse aux acétals dérivant de l'aldéhyde formique d'une part et des phénols de l'autre.

J'ai pu ainsi obtenir les acétals formiques ou formals des phénols suivants: phénol, crésols, thymol, naphtols; celui du naphtol α n'était pas connu.

2° Le gaïacol se comporte comme le phénol ordinaire et conduit au formal correspondant.

3° Les dérivés sodés des éthers salicyliques donnent lieu à la transformation du même ~~genre~~ ordre : on obtient dans ces conditions les éthers sels dérivés d'un acide bibasique à fonction acétal, l'acide méthylène-disalicylique. –

$$CH^2 \left\langle \begin{array}{l} O-C^6H^4-CO^2H \\ O-C^6H^4-CO^2H \end{array} \right.$$

J'ai préparé en dehors de cet acide un certain nombre de ses sels parmi lesquels ceux de potasse et de plomb ainsi que ses éthers méthylique, éthylique et phénylique. –

4° / Les dérivés sodés des éthers méthylique et éthylique de l'acide malonique réagissent eux-mêmes sur le sulfate de méthylène avec soudure de deux restes maloniques par un groupement méthylénique en donnant les éthers correspondants de l'acide propanetétracarbonique. — Celui-ci

conduit facilement par double décarboxylation à l'acide glutarique. L'emploi du sulfate de méthylène et du malonate de C^2H^5 sodé en solution benzénique semble même être le point de départ d'une préparation avantageuse de l'acide glutarique.